

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-118558

(43)Date of publication of application : 28.04.1994

(51)Int.Cl.

G03C 1/79
B29C 47/88

(21)Application number : 04-262197

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 30.09.1992

(72)Inventor : SATAKE KOJI
UTAGAWA TOMOJI

(54) PRODUCTION OF RESIN COATED PAPER AS PHOTOGRAPHIC SUBSTRATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the occurrence of lateral stepped unevenness in peeling from a cooling roll used in coating with a thermoplastic resin and to prevent the reduction of production speed when resin coated paper as a photographic substrate is produced by coating a base such as paper with a molten resin.

CONSTITUTION: A heat pipe system cooling roll with a sealed heat medium such as gaseous chlorofluorocarbon is used. The occurrence of lateral stepped unevenness in peeling from the cooling roll and partial lateral stepped unevenness in peeling in a transverse direction is prevented, the reduction of production speed can be prevented and a high smoothness and high glossiness photographic substrate is obtd. by development after coating with an emulsion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-118558

(43)公開日 平成6年(1994)4月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/79				
B 2 9 C 47/88		9349-4F		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-262197	(71)出願人	000005980 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(22)出願日	平成4年(1992)9月30日	(72)発明者	佐竹 幸二 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内
		(72)発明者	雅楽川 朋二 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内

(54)【発明の名称】 樹脂被覆紙写真用支持体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 紙等の基体に溶融樹脂を被覆する樹脂被覆紙写真用支持体の製造方法において、熱可塑性樹脂コーティングで使用する冷却ロールとの剥離横段を防止し、それによる生産速度の低下を防止する。

【構成】 フロンガス等の熱媒体を封入したヒートパイプ方式冷却ロールを使用する。

【効果】 冷却ロールとの剥離横段ムラ、及び巾方向に於ける部分的な剥離横段ムラが発生を防止し、生産速度の低下が防止でき、乳剤塗布後現像処理すると高平滑性高光沢な写真用支持体が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 紙等の基材に熔融樹脂を被覆する樹脂被覆紙写真用支持体の製造方法において、熔融樹脂を紙等の基材と冷却ロールとの間にフィルム状にダイスから押し出し、プレッシャーロールで基材の上から加圧しながら基材に樹脂被覆する時、該冷却ロールにヒートパイプ方式冷却ロールを使用することを特徴とする樹脂被覆紙写真用支持体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、剥離横段ムラ及び熔融樹脂被覆紙の中方向に於ける部分的な剥離横段ムラを防止し、それによる生産速度の低下が防止できることを特徴とする樹脂被覆写真用支持体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】熔融押出被覆とは図1に示すようにポリオレフィン等の熱可塑性樹脂を押出機で加熱熔融し、紙等の基材と冷却ロールとの間にフィルム状にダイスから押し出し、プレッシャーロールで基材の上から加圧しながら熔融樹脂を基材にコーティングする方法で、包装材料や写真用支持体の製造等に広く使われている（例えば特開昭50-155222号公報）。

【0003】冷却ロールは、樹脂被覆層の表面形状の形成に使用され、樹脂被覆写真用支持体の表面は、冷却ロール表面の形状により光沢があるか、無光沢か、または、パターン化された、例えば網目状やマット状等に形成することができる。冷却ロールが高光沢表面の場合、無光沢でパターン化された冷却ロール表面に比べて樹脂と冷却ロール表面の接着力が大きいことにより、一定の速度で均一な熔融樹脂被覆していても、熔融樹脂被覆紙が冷却ロールから律動的に剥離する現象が生じる。これにより計器による表面測定では検出が難しいが、目視では見ることができる剥離横段ムラと呼ばれる微細な隆起が樹脂被覆紙の進行方向に対して直角方向に生じる。この剥離横段ムラは、約1mmのピッチで起きている。これが発生している場合は、高光沢表面の外観が損なわれ品質を低下させ写真用支持体の場合には、表面の光沢が低下し製品の価値を損なう。この剥離横段ムラが樹脂被覆紙写真用支持体に発生している時は、しばしば冷却ロールに樹脂成分が堆積し、また冷却ロール表面にも同様な剥離横段ムラが目視され、その跡が樹脂被覆紙写真用支持体にも転写されている。これにより高光沢表面の外観が損なわれ、品質を低下させ写真用支持体の場合には、表面の光沢が低下し製品の価値を損なう。

【0004】通常、熔融樹脂を押出被覆するために使用するスパイラル方式冷却ロールの構造は、図2で示すように、冷凍機で冷却された冷却水をポンプで加圧し、冷却ロールの入口から出口に向かって流れる。この時、冷却水の流れる方向は、冷却ロールの円筒に沿って作られ

ている流路をスパイラル状に流れる。尚、冷却に対応する伝熱面積は冷却ロールの外周に相当する。

【0005】押出機で加熱熔融し、フィルム状に押し出された大きな熱容量をもつ熔融樹脂を冷却ロールで冷やした結果、冷却水の入口と出口では冷却水の温度差が生じ、出口側は冷やされ難くなり、樹脂被覆紙の中方向での冷却水出口側紙面温度が入口側紙面温度より高くなってしまふ。これにより、樹脂被覆紙の中方向（冷却水の出口側）に於いて剥離不良が発生し、剥離横段ムラとなってしまう。また、出口側に於いて冷やされ難くなる事により、樹脂成分が堆積し易くなり、堆積した跡が樹脂被覆紙に転写されてくる。これにより高光沢表面の外観が損なわれ、品質を低下させ、写真用支持体の場合には、表面の光沢が低下し、製品の価値を損なう。また、プレッシャーロールで冷却ロール面に加圧されることにより、樹脂と冷却ロール間に空気が巻き込まれる時、発生するクレーターは、高速での熔融樹脂押出被覆加工時にしばしば問題となるが、この発生防止のため、プレッシャーロールのニップ圧を加圧する方法があるが、この方法で使用する冷却ロールは耐圧性を考慮したものでなければならない。しかし、耐圧性を上げるには流路の壁が厚くなってしまい、冷却水が流れる流路が狭くなることにより、圧力損失が増加するため、冷却水量が低下し（冷却能力の低下）樹脂被覆紙写真用支持体の紙面温度が上昇し剥離横段ムラが発生してしまい、製品の価値を損なう。また、熔融押出加工中は、冷却ロール全体を冷却するため、紙と接触していない部分、例えば冷却ロールの端での部分に、結露が発生し、樹脂被覆紙上に飛散するため、水の跡がつき製品の価値を損なう。

【0006】この剥離横段ムラを防止するための方法は、樹脂に分離剤を添加し、それによって、樹脂層が冷却ロールに付着することは減少され、かつ、押出されたフィルムを均一に容易に分離することは達成される。これらの分離剤については、ステアリン酸亜鉛、または、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属石鹸や脂肪酸アミド類を分離剤として使用することは公知である。これらの分離剤は、原料樹脂に対する配合量は、0.05%乃至2%の範囲で、フィルム面と冷却ロールとの剥離効果を上げることができるが、分離剤の添加量が過剰の場合、樹脂の混練不良や発煙増加、及びそれに伴う冷却ロールの汚れ、油煙の付着による斑点状の汚れにより、製品の価値が損なわれる。また、紙等の基材との接着力が低下し、製品の価値を損なう問題が発生するため、十分な方法とはいいがたい。また、剥離横段ムラに有効な対策として、微粗面化した冷却ロールを使用する特公昭62-19732号公報が開示されているが、同公報においては、樹脂被覆紙の中方向（冷却水の出口側）に於ける部分的な剥離横段ムラが発生する問題があり未解決である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、熔融樹脂押出被覆加工時、冷却ロールから律動的に剥離されることにより、計器による表面測定によって検出することができないが、目視では見ることができる剥離横段ムラと呼ばれる微細な隆起が、樹脂被覆紙写真用支持体の進行方向に対して直角方向に生じること、及び巾方向に於ける部分的な剥離横段ムラが発生することを防止し、高平滑性高光沢表面を有した、しかも高速度で長時間安定製造することができる樹脂被覆写真用支持体の製造方法を達成することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的を達成する手段は、紙や合成紙またはそれらの混抄紙に熱可塑性樹脂を熔融押出し被覆し、樹脂被覆写真用支持体を製造するにあたり、R-12等のフロンガスを封入したヒートパイプ方式冷却ロールを使用する事により、乳剤塗布後の樹脂被覆印画紙の表面の光沢を低下する事なく、剥離横段ムラの発生を防止でき、更に操業面では樹脂成分が冷却ロールに推積しにくく、長時間高速で安定操業できることを見いだした。以下本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明におけるヒートパイプ方式冷却ロールの構造は、図3に示されている様に、冷凍機で冷やされポンプで加圧された冷却水が入口hから入り、熱交換機と同様に冷却ロールの内部に作られている、一群の細い金属管mの流路をストレートに流れる。その流路の周囲は、フロンガス雰囲気nになっており、冷却水が流れる事により冷却されるが、熔融樹脂をプレッシャーロール等で冷却ロールに加圧し、基材にコーティングすると熔融樹脂の熱により気化し蒸発潜熱を奪う。この冷却と気化の熱交換の繰り返しにより樹脂被覆紙写真用支持体の樹脂被覆面が冷やされる。この冷却ロールは、一種の熱交換機の類と考えれば良く伝熱面積（冷却効率）は、一群の細い金属管の本数及び冷却水流量、多回路式等自由に設計できる。

【0010】本発明における支持体は、天然パルプから抄紙された紙や合成繊維からなる合成紙またはそれらの混抄紙は、必要に応じサイズ剤、紙力増強剤、着色剤、蛍光増白剤などを添加使用してもよい。また、支持紙はセルロース繊維単独、または、合成繊維との混合物から製造されていてもよい。この支持紙は、 $60 \sim 300 \text{ g/m}^2$ （特に $70 \sim 200 \text{ g/m}^2$ ）の単位面積当りの重量を有することができる。本発明における熔融押出し樹脂被覆とは、図1により説明すると押出機で加熱した熔融樹脂aを、紙等の基材bと冷却ロールcとの間にフィルム状にダイスdから押し出し、バックアップロールeで支持されたプレッシャーロールfで、基材の上から熔融樹脂を基材にコーティングする方法である。この紙層に熱可塑性樹脂例えばポリエチレン、ポリプロピレン、またはポリオレフィン共重合体を、単独または混合

物で押出機により熔融し被覆する。好ましい被覆用樹脂は、二酸化チタンであるか、または、二酸化チタンと他の白色顔料もしくは充填剤との混合物であり、特に、ポリエチレン樹脂組成物が好ましい。更に有色顔料、染料、蛍光増白剤、または、他の公知の添加剤を少量含有されていてもよい。樹脂被覆写真用支持体は、紙の片面または両面上に塗布されていてもよい。塗布は熔融押出し被覆により、 $270 \sim 330^\circ\text{C}$ の温度で行われる。また、樹脂に使用される酸化防止剤は、写真用として障害がないものであれば、いずれでも良いが、フェノール系、ヒンダードフェノール系が好ましい。

【0011】

【作用】本発明で使用するヒートパイプ方式冷却ロールの構造は、図3で示すように冷凍機で冷却された冷却水をポンプで加圧し、冷却ロールの入口から出口に向かって流れる。この時、冷却水の流れる方向は、熱交換機と同様に冷却ロールの内部に作られている一群の細い金属管の流路をストレートに流れる。その流路の周囲は、フロンガス雰囲気になっており、冷却水が流れる事によりフロンガスが冷却されるが、熔融樹脂をプレッシャーロールで基材の上から冷却ロールに加圧し、基材にコーティングすると、熔融樹脂の熱により気化し蒸発潜熱を奪う。この冷却と気化の熱交換の繰り返しにより、樹脂被覆紙写真用支持体の紙面が冷やされる。

【0012】この冷却ロールは、一種の熱交換機の類と考えれば良く、伝熱面積（冷却効率）是一群の細い金属管の本数及び冷却水流量、多回路式等自由に設計できる。また、フロンガスが媒体になっているため、冷却水の入口と出口では、冷却水の温度差が生じ、難くなり冷却水出口側の紙面温度が、入口側の紙面温度より高くなってしまふ事は、スパイラル方式冷却ロールより少なく、冷却ロール面の温度が均一になる利点も有する。また、熔融樹脂被覆加工中の熱交換は、熔融樹脂との接触部だけで行われるため、樹脂被覆紙と接触していない部分、例えば、冷却ロールの端での結露は、スパイラル方式冷却ロールより極めて少ない。尚、スパイラル方式冷却ロールの構造は図2に示される様に、冷凍機で冷やされポンプで加圧された冷却水が入口hから入り、冷却ロールの円筒沿いに設けられた流路jを、スパイラル状にk1へと順に通る事により、冷却ロールを冷やし、冷却水の出口iから排出されるロールであり、冷却水を流す方法としては冷却ロールの円筒沿いに設けられた流路jとkを並列にして流す方法や、j k iの三つを並列にして流す方法などがあるが、これは、熔融樹脂を冷却する冷却ロールの能力によって決められる。冷却水の流れる順に冷却水の温度勾配ができ、冷却水出口側で剥離横段ムラが発生し安い。

【0013】

【実施例】以下、実施例の説明を行う。

【0014】

【比較例1】アルキルケテン二量体のサイズ剤を施した、約 170 g/m^2 の重さの写真用原紙に、次のポリエチレン混合物で、表面 30 g/m^2 を熔融押出樹脂被覆した。ポリエチレン混合物とは、低密度ポリエチレン（密度 $d=0.918$ 、 $MI=4.7$ ）60重量%、高密度ポリエチレン（密度 $d=0.968$ 、 $MI=6.7$ ）10重量%、およびアナターゼ型酸化チタン含有マスターバッチ30重量%を使用した。冷却ロールは、従来技術の同じスパイラル方式、表面粗さは $Ra=0.07\text{ }\mu\text{m}$ を使用し、下記の熔融樹脂押出し被覆条件で行った。尚、冷却ロールの表面粗さは、東京精密製サーフコム100Bにて測定した。

押出機温度設定	320	℃
押出被覆速度	160	m/min
エアーギャップ	300	mm
樹脂中の酸化防止剤	300	ppm
ニップ圧	40	Kg/cm
冷却水流量	800	l/分
冷凍機設定温度	7	℃
連続操業時間	40	Hr

これより得られた樹脂被覆写真用支持体の表面にコロナ処理を行い、カラーハロゲン化銀乳剤を 13 g/m^2 塗布し現像処理した結果

剥離横段 G-1.0
巾方向に於ける部分的な剥離横段ムラ G-1.0

乳剤塗布後の表面光沢 98.0%
乳剤塗布し、現像処理した表面には、表面の剥離横段ムラの痕跡がなく高平滑性高光沢表面を有した、しかも高速度で長時間安定操業することができる樹脂被覆写真用支持体が得られた。尚、光沢値の測定は、村上式光沢計にて、60度の角度で測定し、また、冷却水温度差は入口より出口の方が $0.4\text{ }^\circ\text{C}$ 高く、樹脂被覆紙写真用支持体の紙面温度も $2.1\text{ }^\circ\text{C}$ 出口の方が高かったが、巾方向に於ける部分的な剥離横段ムラは発生しなかった。これは、操業時間が短かったためと、冷却ロールに樹脂成分の推積が少なかったためと思われる。

【0015】

【比較例2】連続操業時間を100Hrに延長し、その他の条件は、比較例1と同一条件で熔融押出し被覆加工を行った結果は、

剥離横段 G-3.0
巾方向に於ける部分的な剥離横段ムラ G-3.5
乳剤塗布後の表面光沢 94.0%

乳剤塗布し、現像処理した表面には剥離横段、及び巾方向に於ける部分的な剥離横段ムラがハッキリ確認され、商品として不適當であった。また、現像処理した印画紙の表面の光沢値は、94.0%に低下していたため、高光沢な印画紙としては不適當であった。また、冷却水温度差は、入口より出口の方が $1.3\text{ }^\circ\text{C}$ 高く、樹脂被覆紙写真用支持体の紙面温度も $2.8\text{ }^\circ\text{C}$ 出口の方が高かった。これにより巾方向に於ける部分的な剥離横段ムラが発生した。

【0016】

【実施例1】冷却ロールは、ヒートパイプ方式、表面粗さは $Ra=0.07\text{ }\mu\text{m}$ を使用し、その他の条件は比較例1と同一条件で熔融押出し被覆を行った結果は

冷却水流量 1800 l/分
剥離横段 G-1.0
巾方向に於ける部分的な剥離横段ムラ G-1.0
乳剤塗布後の表面光沢 98.2%

乳剤塗布し、現像処理した表面には、表面の剥離横段ムラの痕跡がなく、高平滑性高光沢表面を有した。しかも高速度で、長時間安定製造することができる樹脂被覆写真用支持体が得られた。また、冷却水温度差は入口より出口の方が $0.3\text{ }^\circ\text{C}$ 高く、樹脂被覆紙写真用支持体の紙面温度は、巾方向で $0.5\text{ }^\circ\text{C}$ のバラツキがあったが、ほぼ均一な紙面温度が得られた。

【0017】

【実施例2】冷却水温度設定を $7\text{ }^\circ\text{C}$ から $11\text{ }^\circ\text{C}$ に上げ、剥離性を若干悪い条件で、連続運転時間100Hr行い、その他の条件は、実施例1と同一条件で熔融押出し被覆を行った結果は、

剥離横段 G-1.5
巾方向に於ける部分的な剥離横段ムラ G-1.5
乳剤塗布後の表面光沢 97.9%

剥離横段ムラは、若干悪化した。乳剤塗布し現像処理した表面には、表面の剥離横段ムラの痕跡がなく、高平滑性高光沢表面を有した。しかも、高速度で長時間安定製造することができる樹脂被覆写真用支持体が得られた。また、冷却水温度差は入口より出口の方が $0.4\text{ }^\circ\text{C}$ 高く、樹脂被覆紙写真用支持体の紙面温度は、巾方向で $0.8\text{ }^\circ\text{C}$ のバラツキがあったが、ほぼ均一な紙面温度が得られた。

【0018】

【表1】

内 容	単 位	比較例		実施例	
		1	2	1	2
連続運転時間	H r	40	100	40	100
剥離横段	メートル	1.0	3.0	1.0	1.5
CD方向剥離横段	メートル	1.0	3.5	1.0	1.5
表面光沢	%	98.0	94.0	98.2	97.9
冷却水温度設定温度		℃	7.0	7.0	7.0
冷却水温度	入り口	℃	8.8	8.8	8.5
	出 口	℃	7.2	7.9	8.8
紙面温度	入り口側	℃	26.8	26.7	25.6
	中 央	℃	27.8	28.2	26.1
	出口側	℃	28.9	29.5	25.9

【0019】酸化防止剤：樹脂層中の酸化防止剤の合計

剥離横段 G-1. 0 ラミネート紙表面に剥離横段ムラの痕跡が全くない
 G-1. 5 " に " が微かに判る
 G-2. 0 " に " がようやく判る
 G-2. 5 " に " が判る
 G-3. 0 " に " がハッキリ判る
 G-3. 5 " に " が判り乳剤塗布後で

も確認できる

表面光沢：乳剤塗布後に現像処理した表面光沢（測定角度60°）

【0020】

【発明の効果】紙等を基体とする樹脂被覆紙写真用支持体の製造方法において、フロンガス等の熱媒体を封入したヒートパイプ方式冷却ロールを使用する事により、剥離横段ムラ、及び巾方向に於ける剥離横段ムラの発生を防止し、高平滑性高光沢表面を有した。しかも、高速度

で長時間安定製造することができる樹脂被覆写真用支持体を得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】熔融押出し樹脂被覆の概略図。

【図2】スパイラル方式の冷却ロールの概略図。

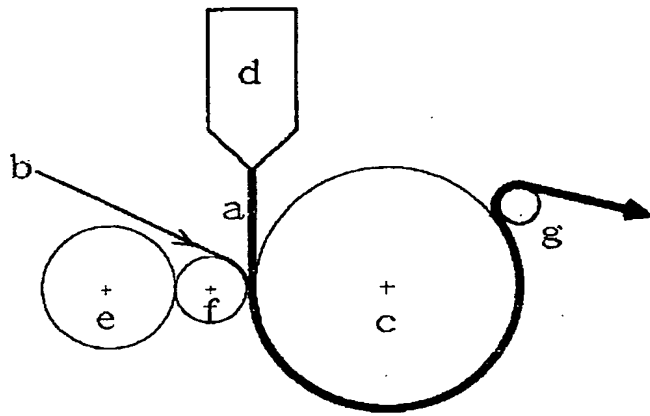
【図3】ヒートパイプ方式冷却ロールの断面図。

【符号の説明】

a. 熔融樹脂

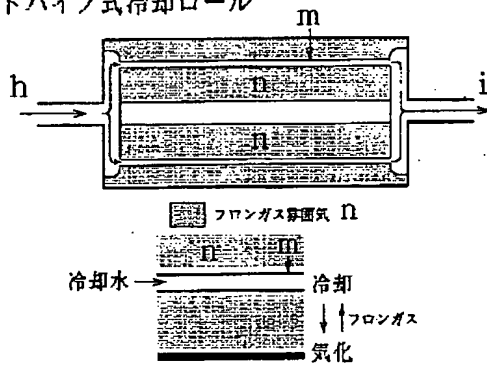
- b. 紙等の基材
- c. 冷却ロール
- d. ダイス
- e. バックアップロール
- f. プレッシャーロール

【図1】



【図3】

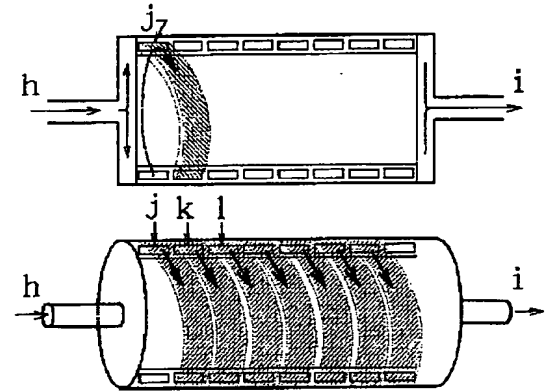
ヒートパイプ式冷却ロール



- g. 剥離ロール
- h. 冷却水の入り口
- i. 冷却水の出口
- j k l. 冷却水が流れる流路
- m. 冷却水が流れる金属管

【図2】

スパイラル方式冷却ロール



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-189133

(43)Date of publication of application : 18.08.1987

(51)Int.Cl.

B29C 47/88
// C08K 13/02
C08L 67/02
(C08K 13/02
C08K 3:22
C08K 5:09)
B29K 67:00
B29K105:00

(21)Application number : 60-094682

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

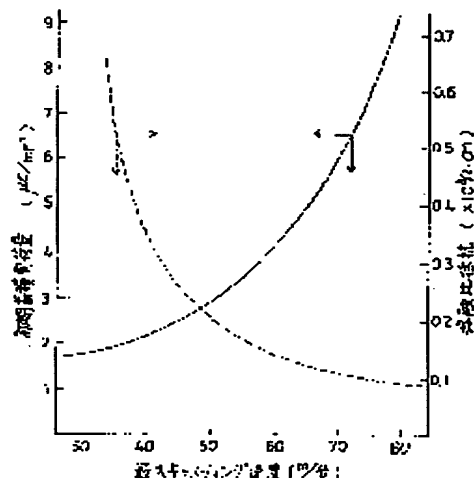
(22)Date of filing : 02.05.1985

(72)Inventor : KUZE KATSURO
NAKAMURA MASANORI
MAEDA KOZO
MURASHIGE RYUICHI
MIZUKAMI TORU
MAKIMURA OSAMU

(54) MANUFACTURE OF POLYESTER FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable the titled method to provide a high-quality film which possesses no surface defect and is superior in uniformity of thickness at high speed, by a method wherein a polyester composite having an initially- accumulated quantity of electric charge of a specific molten polymer is melted and extruded in a filmy state, the film is stuck close to a rotary cooling roll electrostatically and cured by quenching. CONSTITUTION: It is necessary that a polyester composite has an initially- accumulated quantity of an electric charge at more than $2.9 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ and heat resistance at less than 0.210. It is not desirable as high speed electrostatic adhesion can't be given and it becomes difficult to manufacture a high-quality film, whose surface is free from a defect and uniformity in thickness is high, at high speed when the initially- accumulated quantity of electric charge is less than $2.0 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ and as it becomes difficult to reuse an edge part or off- specification film, which is generated at a stretching process, by melting the same when the heat resistance exceeds 0.210. This film is desirable in that stretching of the same more than 1.1 times unidirectionally at least improves dynamic properties and other physical properties and is provided for various uses.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]